

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140584

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.Cl.

C11B 5/00

A23D 9/06

C09K 15/06

(21)Application number : 03-328288

(71)Applicant : SNOW BRAND MILK PROD CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1991

(72)Inventor : SHIMATANI MASA HARU

YAMABE YOICHI

SATO NORIBUMI

MURAKAMI YUJI

(54) METHOD FOR DEPRESSING SMELL OF POLYVALENT UNSATURATED FATTY ACID-CONTAINING FAT OR OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To depress the smell of a fat or oil such as a fish oil for a long period and prevent the oxidation of the fat or oil by adding a specific amount of a L-ascorbate ester to the fat or oil containing a specific polyvalent unsaturated fatty acid in its fatty acid composition.

CONSTITUTION: (A) A fat or oil containing a ≥ 18 C polyvalent unsaturated fatty acid having three or more double bonds in its fatty acid composition is mixed with (B) 10-2000ppm of a L-ascorbate ester to depress the smell of the polyvalent unsaturated fatty acid-containing oil or fat. The ester of the component B is preferably L-ascorbic acid stearic acid ester or L-ascorbic acid palmitic acid ester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.05.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3338075

[Date of registration] 09.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-09719

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 29.06.2000

[Date of extinction of right] 09.02.2005

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The odor control approach of the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat characterized by making the fats and oils which contain the polyunsaturated fatty acid which has three or more double bonds with 18 or more carbon numbers in the fatty acid composition contain 100-2000 ppm of L-ascorbic acid ester.

[Claim 2] The odor control approach of polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat that L-ascorbic acid ester given in a claim (1) is L-ascorbyl stearate or L-ascorbic acid palmitic-acid ester.

[Claim 3] The odor control approach of the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat characterized by making a claim (1) or L-ascorbic acid ester content polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat given in (2) contain lecithin 0.01 to 2%.

[Claim 4] The odor control approach of the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat characterized by making a claim (1) or L-ascorbic acid ester content polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat given in (2) contain 20-2000 ppm of tocopherols.

[Claim 5] The odor control approach of the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat characterized by making L-ascorbic acid ester given in a claim (4), and tocopherol content polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat contain lecithin 0.01 to 2%.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of controlling the odor of polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat, such as fish oil and an evening primrose, especially a reversion flavour. Since there is almost no odor, the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat of this invention can be used as raw materials, such as functional food, drugs, or feed.

[0002]

[The conventional technique and its background] Alpha-linolenic acid (henceforth ALA), gamma-linolenic acid (henceforth GLA), Dihomo-gamma-linolenic acid (henceforth DGLA), an arachidonic acid (It is hereafter called ARA), eicosapentaenoic acid (henceforth EPA), The polyunsaturated fatty acid (henceforth PUFA) which has three or more double bonds with 18 or more carbon numbers, such as docosa-hexaenoic acid (henceforth DHA) In the living body, it is itself or has bioactive, such as blood pressure regulation, hormonal secretion accommodation, and cholesterol concentration accommodation, in the form of prostagladins. Moreover, since die ERUBENGU carried out the epidemiological report that there were few thrombus nature diseases, such as myocardial infarction, to the Eskimo people who use a fish and a seal as the staple food the beginning of the 1970s, PUFA in fish oil and research concerning the bioactive of EPA and DHA and its functionality especially have been done briskly.

[0003] In recent years, the attempt which uses fats and oils (henceforth PUFA content fats and oils), such as fish oil which contains PUFA or this with a function useful in this way in fatty acid composition, sesame oil, a beefsteak plant oil, Oenotherae Biennis oil, and soybean oil, as functional food, drugs, or feed has been made. However, these PUFA(s) content fats and oils have the fault of being easy to oxidize, and it cannot be said from the problem of a reversion flavour peculiar to these fats and oils occurring during preservation that it is used effectively.

[0004] The approach of adding as an approach of preventing oxidation of these fats and oils until now, combining various kinds of anti-oxidants, an antioxidant, an antioxidation synergist, etc. is shown (for example, JP,56-16196,B, JP,54-83910,A, JP,61-289835,A, JP,63-256699,A, JP,2-4899,A).

[0005] On the other hand, when it is manufactured at works, and the shallow fats and oils of a day are exposed to air and left, it may change to a smell and the taste disagreeable within several days. Although this is generally called "reversion flavour", about this reversion flavour, it has so far been said that relation with the rancidity of fats and oils is strong. However, there is no clear correlation between the POV values and reversion flavours which show extent of the rancidity of fats and oils, and since the component of a reversion flavour and its developmental mechanics are complicated, about the control approach of a reversion flavour, the effective approach is not acquired with extent for which the masking reagent is used. Especially in the anti-oxidant put in practical use now, it is said that it cannot press down to the "after-tack" of flavor [refer to the November 20, Showa 55 Saiwai Shobo Co., Ltd. issue Harada [Ichiro] work "knowledge of fatty chemistry" 114th page]. Now, as a masking reagent, although citrus, such as spices, such as a herb and a time, a yuzu citron, and lemon, a tea-leaves extract, etc. are

used, the effectiveness is temporary and cannot control an odor (reversion flavour). Moreover, although the approach (JP,3-130042,A) using phospholipid, such as lecithin, as a masking reagent which gave the antioxidizing effectiveness is shown, lecithin has the characteristic smell in itself, and since it will present a lecithin smell depending on an addition, it cannot say that it is not much effective to odor control. The food used for such a reason from the peculiar fragrant (smell) problem which it faces using these masking reagents and a masking reagent has will be limited.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer how controlling conventionally in this way controls generation of the difficult reversion flavour with an easy means.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is the odor control approach of the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat characterized by making the fats and oils which contain the polyunsaturated fatty acid which has three or more double bonds with 18 or more carbon numbers, such as ALA, GLA, DGLA, and ARA, EPA, DHA, in the fatty acid composition contain 100-2000 ppm of L-ascorbic acid ester.

[0008] Moreover, the fatty acid ester of L-ascorbic acid ester is stearin acid or a palmitic acid, and it is the approach of controlling the odor (reversion flavour) of polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat by making the polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat which contains these L-ascorbic acid ester further contain 20-2000 ppm and/or lecithin for a tocopherol 0.01 to 2%.

[0009] As target polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat, by this invention Fish oil, sesame oil, a beefsteak plant oil, Oenotherae Biennis oil, soybean oil, the linseed oil, and mold, At least one or more sorts of modified fat which gave one sort of judgment and an ester interchange or two sorts is blended with produced oils, such as algae, protozoa, and oceanic bacteria, and/or these fats and oils. Besides these fats and oils, palm oil, palm oil, oleum rapae, rice bran oil, sunflower oil, safflower oil, It is preparation fats and oils which come to blend one or more sorts of modified fat which gave one sort of hydrogenation, judgment, and an ester interchange, or two sorts or more to natural oil fat, such as corn oil, beef tallow, milk fat, lard, and cacao butter, and/or these natural oil fat.

[0010] As L-ascorbic acid ester used for this invention, L-ascorbyl stearate (henceforth AS) and L-ascorbic acid palmitic-acid ester (it is called Following AP) are mentioned.

[0011] It adds as it is in PUFA content fats and oils or preparation fats and oils, or it may dissolve in ethanol and the addition approach may be added. The addition to PUFA content fats and oils or preparation fats and oils has the desirable range of 100-2000 ppm to fats and oils. Since odor (reversion flavour) depressor effect runs short of this amount by 100 ppm or less and there is no remarkable effectiveness [ppm / 2000 / or more / the rate of an addition], it is uneconomical in cost.

[0012] Furthermore, what diluted with suitable fats and oils the synthetic tocopherol, the natural concentration tocopherol, and these which are each tocopherols or such mixture of alpha, beta, gamma, and delta is sufficient as the tocopherol (henceforth TL) used for this invention, and it can use what is marketed as an object for food addition. The addition to PUFA content fats and oils or preparation fats and oils has the desirable range of 20-2000 ppm to fats and oils. This amount runs short of the antioxidizing effectiveness and the odor (reversion flavour) control synergistic effect in 20 ppm or less, and is uneconomical in cost in 2000 ppm or more.

[0013] Furthermore, what is marketed for emulsifiers as various phospholipid mixture, such as a soybean lecithin which phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine, phosphatidylinositol, phosphatidylserine, etc. contain, and yolk lecithin, can be used for the lecithin (LC) used for this invention again. The addition to PUFA content fats and oils or preparation fats and oils has 0.01 - 2% of desirable range to fats and oils. At 0.01% or less, since this amount runs short of the antioxidizing effectiveness and the odor (reversion flavour) control synergistic effect and presents a lecithin smell at 2% or more, it is not desirable.

[0014] As described above, although it was the odor (reversion flavour) control approach of

polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat, according to research of this invention persons, by this invention, odor depressor effect was most accepted for concomitant use of L-ascorbic acid palmitic-acid ester and a tocopherol also in various kinds of above-mentioned concomitant use by making L-ascorbic acid ester into the main active principles.

[0015]

[Effect of the Invention] This invention is effective in preventing oxidation of fats and oils while it controls the odor (reversion flavour) of the fats and oils which fish oil etc. contains by adding to polyunsaturated-fatty-acid compounded oil fat by making L-ascorbic acid ester into an active principle for a long period of time.

[0016] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention.

[Example 1] In the preparation fats and oils (Table 2) which come to blend the purification bonito oil after deodorization (DHA25%, EPA6%), Oenotherae Biennis oil (GLA9%), and soybean oil (ALA6%), in addition, it mixed to homogeneity at a rate which shows AP (Nippon Roche make), TL (Eisai Co., Ltd. make), and LC (Nisshin Oil Mills, Ltd. make) in Table 3, and preparation fats and oils were obtained. 100g of each preparation fats and oils was saved in the state of 60-degree C oven for the beaker, and the organoleptic test of the odor by ten persons' panelist estimated. Evaluation was considered as five-step evaluation, as shown in Table 1, and ten persons' average showed it. Moreover, POV was measured about extent of oxidation. (Table 4, drawing 1) The odor of the preparation fats and oils which added AP is good, and remarkable reversion flavour (****) depressor effect was accepted according to concomitant use of TL.

[0017]

[Table 1]

The five-step valuation basis of an odor _____ An evaluating point
Criticism ** Radical ** _____ 5 A thing with stinking good one 4 What
presents a deterioration smell slightly 3 What presents a deterioration smell clearly 2 What
presents a strong deterioration smell 1 Thing _____ which presents a
deterioration smell with an irritating odor [0018]

[Table 2]

Preparation fats-and-oils blending-ratio-of-coal _____ Oil Fat Blending ratio of
coal (%)
_____ Purification bonito oil 5.0 Oenotherae Biennis oil 1.5 Soybean oil 33.5 Palm
oil 60.0 _____ [0019]

[Table 3]

The addition rate of AP, TL, and LC _____ ** Make Oil Fat _____
_____ A-1 A-2 A-3 A-4 A-5 A-6 _____ AP ppm 0 0 500 500
500 500 TL ppm 500 0 0 500 0 500 LC % 0 0.1 0 0 0.1 0.1 _____ [0020]

[Table 4]

An odor and evaluation result _____ of POV ** ** Term Between
(Sun.)
0 5 10 15 20 25 30 _____ A-1 Smell Mind 5.0 3.8 2.1 1.2 1.0 1.0
1.0 POV 0.4 1.2 5.0 11.6 20.5 35.3 63.3 _____ A-2 smell Mind 4.8
2.3 1.4 1.0 1.0 1.0 1.0 POV 0.6 1.5 8.2 21.8 46.3 80.2 _____ A-
3 Smell Mind 5.0 4.7 4.5 4.3 4.1 4.0 3.8 POV 0 0 0 0.2 1.0 2.5 5.2 _____
_____ A-4 Smell Mind 5.0 5.0 4.9 4.9 4.8 4.7 4.6 POV 0 0 0 0 0.2 0.5 1.0 _____
_____ A-5 Smell Mind 4.8 4.5 4.3 4.2 4.0 3.7 3.5 POV 0 0 0 0.4 1.5 3.2 6.3 _____
_____ A-6 Smell Mind 4.9 4.9 4.8 4.7 4.6 4.6 4.5 POV 0 0 0 0 0.2 0.5 0.9 _____
_____ [0021]

[Example 2] In the preparation fats and oils (Table 5) which come to blend the purification tuna eye socket oil after deodorization (DHA30%, EPA6%), Oenotherae Biennis oil (GLA9%), and sesame oil (ALA55%), in addition, it mixed to homogeneity at a rate which shows AP (Nippon Roche make) and TL (Eisai Co., Ltd. make) in Table 6, and preparation fats and oils were obtained. 100g of each preparation fats and oils was saved in the state of 60-degree C oven for the beaker, and the organoleptic test of the odor by ten persons' panelist estimated. Evaluation

was considered as five-step evaluation, as shown in Table 1, and ten persons' average showed it. Moreover, POV was measured about extent of oxidation. (Table 7, drawing 2)

The odor of the preparation fats and oils which added 100 ppm or more of AP is good, and the depressor effect of a reversion flavour (****) was notably accepted by addition of 500 ppm or more.

[0022]

[Table 5]

Preparation fats-and-oils blending-ratio-of-coal _____ Oil Fat Blending ratio of coal (%)

_____ A tuna eye socket oil 4.0 Oenotherae Biennis oil 1.0 Sesame oil 10.0 Corn oil 85.0 _____ [0023]

[Table 6]

AP, the addition rate of TL _____ ** Make Oil Fat _____

_____ B-1 B-2 B-3 B-4 B-5 B-6 _____ AP ppm 50 100 200 500 1000 2000 TL ppm 300 300 300 300 300 300 _____ [0024]

[Table 7]

An odor and evaluation result _____ of POV ** ** Term Between (Sun.)

0 5 10 15 20 25 30 _____ B-1 Smell Mind 4.8 4.2 4.1 3.9 3.5 3.2
2.9 POV 0.1 0.3 1.1 4.0 11.2 22.5 35.6 _____ B-2 smell Mind 4.9
4.8 4.6 4.5 4.0 3.9 3.5 POV 0 0 0.2 0.6 2.1 4.7 9.8 _____ B-3 smell
Mind 5.0 4.8 4.6 4.6 4.3 4.0 3.8 POV 0 0 0.1 0.3 0.7 1.8 3.7 _____
B-4 Smell Mind 5.0 4.9 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 POV 0 0 0 0.2 0.5 1.2 _____
_____ B-5 Smell Mind 5.0 5.0 4.9 4.9 4.9 4.8 4.8 POV 0 0 0 0 0 0.1 0.3 _____
_____ B-6 Smell Mind 5.0 5.0 5.0 4.9 4.9 4.9 4.9 POV 0 0 0 0 0 0 0.1 _____
_____ [0025]

[Example 3] In the preparation fats and oils (Table 8) which come to blend the purification sardine oil after deodorization (DHA12%, EPA9%), Oenotherae Biennis oil (GLA9%), and oleum rapae (ALA9%), in addition, it mixed to homogeneity at a rate which shows AP (Nippon Roche make), TL (Eisai Co., Ltd. make), and LC (product made from TSURU Lecithin) in Table 9, and preparation fats and oils were obtained. 100g of each preparation fats and oils was saved in the state of 60-degree C oven for the beaker, and the organoleptic test of the odor by ten persons' panelist estimated. Evaluation was considered as five-step evaluation, as shown in Table 1, and ten persons' average showed it. Moreover, POV was measured about extent of oxidation. (Table 10, drawing 3)

The odor of the preparation fats and oils which added TL and LC is good, and the depressor effect of a reversion flavour (****) has been notably improved especially with the addition of TL.

[0026]

[Table 8]

Preparation fats-and-oils blending-ratio-of-coal _____ Oil Fat Blending ratio of coal (%)

_____ Purification sardine oil 8.0 Oenotherae Biennis oil 2.0 Oleum rapae 25.0 Palm oil 65.0 _____ [0027]

[Table 9]

The addition rate of AP, TL, and LC _____ ** Make Oil Fat _____

_____ C-1 C-2 C-3 C-4 C-5 C-6 _____ AP ppm 250 250 250 250 250 250 TL ppm 50 100 500 100 100 100 LC % 0.02 0.02 0.02 0.01 0.1 1.0 _____ [0028]

[Table 10]

An odor and evaluation result _____ of POV ** ** Term Between (Sun.)

0 5 10 15 20 25 30 _____ C-1 Smell Mind 4.9 4.8 4.7 4.3 4.0 3.8
3.5 POV 0 0 0.3 1.5 3.1 6.7 11.4 _____ C-2 smell Mind 4.9 4.8 4.7

4.5 4.3 4.1 3.9 POV 0 0 0.2 1.1 2.7 4.6 7.9 ————— C-3 smell Mind
 4.9 4.9 4.8 4.7 4.5 4.4 4.2 POV 0 0 0 0.1 0.8 1.9 4.0 ————— C-4
 Smell Mind 5.0 4.9 4.6 4.3 4.1 3.9 3.6 POV 0 0.2 1.0 2.7 4.5 7.8 —————
 — C-5 Smell Mind 4.9 4.8 4.6 4.3 4.0 3.8 3.6 POV 0 0 0.1 0.8 2.2 4.0 6.8 —————
 ————— C-6 Smell Mind 4.8 4.8 4.6 4.3 4.0 3.8 3.5 POV 0 0 0.1 0.4 1.8 3.0 5.2 —————
 [0029]

[Example 4] In the preparation fats and oils (Table 11) which come to blend purification **** after deodorization (DHA33%, EPA0%), and soybean oil (ALA9%), in addition, it mixed to homogeneity at a rate which shows AP, AS (Nippon Roche make), and TL (Eisai Co., Ltd. make) in Table 12, and preparation fats and oils were obtained. 100g of each preparation fats and oils was saved in the state of 60-degree C oven for the beaker, and the organoleptic test of the odor by ten persons' panelist estimated. Evaluation was considered as five-step evaluation, as shown in Table 1, and ten persons' average showed it. Moreover, POV was measured about extent of oxidation. (Table 13, drawing 4)

The odor of the preparation fats and oils which added AP and AS is good, and the depressor effect of a reversion flavour (****) was accepted in AP especially compared with AS.

[0030]

[Table 11]

Preparation fats and oils blending ratio of coal ————— Oil Fat Blending ratio of coal (%)

————— Purification **** 7.0 Pig Fat 13.0 Soybean oil 30.0 Palm oil 50.0 —————
 [0031]

[Table 12]

The addition rate of AP, AS, and TL ————— ** Make Oil Fat —————
 ————— D-1 D-2 D-3 D-4 D-5 D-6 ————— AP ppm 100 500 1000
 0 0 0 AS ppm 0 0 0 100 500 1000 TL ppm 500 500 500 500 500 500 —————

[0032]

[Table 13]

An odor and evaluation result ————— of POV ** ** Term Between (Sun.)

0 5 10 15 20 25 30 ————— D-1 Smell Mind 5.0 4.9 4.8 4.7 4.5 4.3
 4.0 POV 0 0 0.1 0.5 1.4 3.2 6.1 ————— D-2 smell Mind 5.0 5.0 4.9
 4.9 4.8 4.7 4.6 POV 0 0 0 0.2 0.5 1.0 ————— D-3 Smell Mind 5.0
 5.0 5.0 5.0 4.9 4.9 4.9 POV 0 0 0 0 0.1 0.2 ————— D-4 Smell Mind
 4.9 4.8 4.6 4.4 4.2 3.9 3.7 POV 0 0 0.2 0.7 1.7 3.6 7.0 ————— D-5
 Smell Mind 4.9 4.9 4.8 4.6 4.5 4.3 4.1 POV 0 0 0 0.1 0.4 0.9 1.8 —————
 — D-6 Smell Mind 5.0 4.9 4.9 4.8 4.7 4.5 4.5 POV 0 0 0 0 0.2 0.4 —————
 [0033]

[Example 5] 5.0% of purification bonito oils, 1.5% of Oenotherae Biennis oil, 33.5% of soybean oil, and 60.0% of palm oil were mixed, it considered as the preparation oil, and AP500ppm and TL500ppm were added to this. These fats and oils were used as stock oil of a nutrition constituent.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140584

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B 5/00		2115-4H		
A 2 3 D 9/06		2104-4B		
C 0 9 K 15/08		6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平3-328288	(71)出願人	000006699 雪印乳業株式会社 北海道札幌市東区苗穂町6丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)11月18日	(72)発明者	島谷 雅治 埼玉県狭山市新狭山3-1-2 レジデンス新狭山303
		(72)発明者	山部 陽一 埼玉県川越市南台2-4-6 サンパレスマンション305号
		(72)発明者	佐藤 則文 埼玉県川越市新宿町5-11-3 雪印乳業株式会社独身寮
		(74)代理人	弁理士 藤野 清也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 炭素数18以上で二重結合3個以上を有する多価不飽和脂肪酸をその脂肪酸組成中に含む油脂にL-アスコルビン酸エステル(特にバルミチン酸エステル)を100~2000ppm含有させることよりなる多価不飽和脂肪酸をその脂肪酸組成中に含む油脂の臭気抑制方法。

【効果】 魚油等が含む油脂の臭気(戻り臭)を長期間抑制するとともに、油脂の酸化をも防止する。また、このエステル100~200ppmとトコロフェロール20~2000ppm及び/又はレシチン0.01~2%を含有させると臭気抑制効果がいちじるしく増強される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数18以上で二重結合3個以上を有する多価不飽和脂肪酸をその脂肪酸組成中に含む油脂に、L-アスコルビン酸エステルを100～2000ppm含有させることを特徴とする多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法。

【請求項2】請求項(1)記載のL-アスコルビン酸エステルがL-アスコルビン酸ステアリン酸エステルまたはL-アスコルビン酸パルミチン酸エステルである多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法。

【請求項3】請求項(1)または(2)記載のL-アスコルビン酸エステル含有多価不飽和脂肪酸配合油脂に、レシチンを0.01～2%含有させることを特徴とする多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法。

【請求項4】請求項(1)または(2)記載のL-アスコルビン酸エステル含有多価不飽和脂肪酸配合油脂に、トコフェロールを20～2000ppm含有させることを特徴とする多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法。

【請求項5】請求項(4)記載のL-アスコルビン酸エステル及びトコフェロール含有多価不飽和脂肪酸配合油脂に、レシチンを0.01～2%含有させることを特徴とする多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、魚油、月見草等の多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気、特に戻り臭を抑制する方法に関する。本発明の多価不飽和脂肪酸配合油脂は、臭気がほとんどないので機能性食品、医薬品あるいは飼料等の原材料として使用できる。

【0002】

【従来技術とその背景】 α -リノレン酸(以下、ALAという)、 γ -リノレン酸(以下、GLAという)、ジホモ- γ -リノレン酸(以下、DGLAという)、アラキドン酸(以下、ARAという)、エイコサペンタエン酸(以下、EPAという)、ドコサヘキサエン酸(以下、DHAという)等の炭素数18以上で二重結合3個以上を有する多価不飽和脂肪酸(以下、PUFAという)は、生体内ではそれ自体あるいはプロスタグランジン類の形で血圧調節、ホルモン分泌調節、コレステロール濃度調節等の生理活性を有している。また、1970年代初頭ダイエルベングが、魚やアザラシを主食とするエスキモー人に心筋梗塞などの血栓性疾患が少ないという疫学的報告をして以来、魚油中のPUFA、特にEPAとDHAの生理活性およびその機能性に関する研究が盛んに行われてきている。

【0003】近年、このように有用な機能を持つPUFAあるいはこれを脂肪酸組成中に含む魚油、エゴマ油、シソ油、月見草油、大豆油等の油脂(以下、PUFA含有油脂という)を機能性食品、医薬品あるいは飼料とし

て利用する試みがなされてきている。しかしながら、これらPUFA含有油脂は酸化しやすいという欠点があり、また保存中にこれら油脂特有の戻り臭が発生するなどの問題から、有効に利用されているとは言えない。

【0004】これら油脂の酸化を防止する方法としては、これまでに各種の抗酸化剤、酸化防止剤、抗酸化相乗剤等を組み合わせて添加する方法が示されている(例えば、特公昭56-16196号公報、特開昭54-83910号公報、特開昭61-289835号公報、特開昭63-256699号公報、特開平2-4899号公報)。

【0005】一方、工場で製造されて日の浅い油脂を、空気にさらして放置しておくと、数日のうちにいやな臭いと味に変わることがある。これを一般に“戻り臭”といっているが、この戻り臭については、これまで油脂の酸敗との関連が強いと言われてきた。しかし、油脂の酸敗の程度を示すPOV値と戻り臭の間には明確な相関関係はなく、戻り臭の成分及びその発生機構が複雑であることから、戻り臭の抑制方法についてはマスキング剤が用いられている程度で、有効な方法は得られていない。特に、現在実用化されている抗酸化剤では風味の“もどり”までおさえることはできないといわれている(昭和55年11月20日株式会社幸書房発行原田一郎著「油脂化学の知識」第114頁参照)。現在、マスキング剤としては、ハーブやタイムなどの香辛料、柚子やレモンなどの柑橘類、茶葉抽出物などが利用されているが、その効果は一時的なもので、臭気(戻り臭)を抑制することはできない。また、酸化防止効果を付与したマスキング剤としてレシチン等のリン脂質を用いる方法(特開平3-130042号公報)が示されているが、レシチンはそれ自体特有の臭いを有しており、添加量によってはレシチン臭を呈することとなることから、臭気抑制に対してはあまり効果的とはいえない。このような理由により、これらマスキング剤を使用するに際しては、マスキング剤が持つ独特の香り(臭い)の問題から、利用する食品が限定されることとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このように従来抑制することが困難であった戻り臭の生成を簡単な手段によって抑制する方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ALA、GLA、DGLA、ARA、EPA、DHA等の炭素数18以上で二重結合3個以上を有する多価不飽和脂肪酸をその脂肪酸組成中に含む油脂に、L-アスコルビン酸エステルを100～2000ppm含有させることを特徴とする多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気抑制方法である。

【0008】またL-アスコルビン酸エステルの脂肪酸エステルがステアリン酸またはパルミチン酸であって、

更にこれらのＬ－アスコルビン酸エステルを含む多価不飽和脂肪酸配合油脂に、トコフェロールを20～2000ppm及び／またはレシチンを0.01～2%含有させることで、多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気（戻り臭）を抑制する方法である。

【0009】本発明で対象となる多価不飽和脂肪酸配合油脂としては、魚油、エゴマ油、シソ油、月見草油、大豆油、アマニ油及び糸状菌、藻類、原生動物、海洋性細菌等の産生した油、及び／またはこれらの油脂に分別及びエステル交換の1種または2種を施した加工油脂を少なくとも1種以上配合し、これら油脂の他にバーム油、ヤシ油、菜種油、米油、ヒマワリ油、サフラワー油、トウモロコシ油、牛脂、乳脂、豚脂、カカオ脂等の天然油脂、及び／またはこれら天然油脂に水素添加、分別及びエステル交換の1種または2種以上を施した加工油脂を1種以上配合してなる調製油脂である。

【0010】本発明に用いるＬ－アスコルビン酸エステルとしては、Ｌ－アスコルビン酸ステアリン酸エステル（以下、ASという）及びＬ－アスコルビン酸パルミチン酸エステル（以下APという）が挙げられる。

【0011】その添加方法は、そのままPUFA含有油脂または調製油脂に添加するか、エタノールに溶解して添加してもよい。PUFA含有油脂または調製油脂への添加量は、油脂に対して100～2000ppmの範囲が好ましい。この量が100ppm以下では、臭気（戻り臭）抑制効果が不足し、また2000ppm以上では添加量の割合に比較して顕著な効果がないためコスト的に不経済である。

【0012】更に本発明に用いるトコフェロール（以下、TLという）は α 、 β 、 γ 、 δ の各トコフェロールまたはこれらの混合物である合成トコフェロール、天然濃縮トコフェロール及びこれらを適当な油脂で希釈したものでもよく、食品添加用として市販されているものを用いることができる。PUFA含有油脂または調製油脂への添加量は、油脂に対して20～2000ppmの範囲が好ましい。この量が20ppm以下では、酸化防止効果及び臭気（戻り臭）抑制相乗効果が不足し、また2000ppm以上ではコスト的に不経済である。

【0013】更にまた本発明に用いるレシチン（LC）＊

＊は、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルセリン等を含む大豆レシチン、卵黄レシチン等、各種リン脂質混合物として乳化剤用に市販されているものを使用することができる。PUFA含有油脂または調製油脂への添加量は、油脂に対して0.01～2%の範囲が好ましい。この量が0.01%以下では、酸化防止効果及び臭気（戻り臭）抑制相乗効果が不足し、また2%以上ではレシチン臭を呈するので好ましくない。

10 【0014】上記したように本発明では、Ｌ－アスコルビン酸エステルを主な有効成分として、多価不飽和脂肪酸配合油脂の臭気（戻り臭）抑制方法であるが、本発明者らの研究によると上記の各種の併用の中でもＬ－アスコルビン酸パルミチン酸エステルとトコフェロールの併用が最も臭気抑制効果が認められた。

【0015】

【発明の効果】本発明は、Ｌ－アスコルビン酸エステルを有効成分として多価不飽和脂肪酸配合油脂に対して添加することにより、魚油等を含む油脂の臭気（戻り臭）を長期間抑制するとともに、油脂の酸化をも防止する効果がある。

【0016】以下、実施例及び比較例により本発明を説明する。

【実施例1】脱臭後の精製カツオ油（DHA25%、EPA6%）、月見草油（GLA9%）、大豆油（ALA6%）を配合してなる調製油脂（表2）に、AP（日本ロシュ（株）製）、TL（エーザイ（株）製）、LC（日清製油（株）製）を表3に示す割合で加え均一に混合し調製油脂を得た。各調製油脂100gをビーカーにとり60℃のオープン状態で保存し、10名のパネラーによる臭気の官能検査により評価した。評価は、表1に示すように5段階評価とし、10名の平均値で示した。また、酸化の程度については、POVを測定した。（表4、図1）APを添加した調製油脂の臭気は良好であり、TLの併用により顕著な戻り臭（魚臭）抑制効果が認められた。

【0017】

【表1】

臭気の5段階評価基準

評価点	評 価 基 準
5	臭いの良好なもの
4	わずかに変敗臭を呈するもの
3	明らかに変敗臭を呈するもの
2	強い変敗臭を呈するもの
1	刺激臭のある変敗臭を呈するもの

【0018】

50 【表2】

調製油脂配合割合

油 脂	配合割合 (%)
精製カツオ油	5.0
月見草油	1.5
大豆油	33.5
パーム油	60.0

【0019】

10【表3】

AP、TL、LCの添加割合

調 製 油 脂		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
AP	ppm	0	0	500	500	500	500
TL	ppm	500	0	0	500	0	500
LC	%	0	0.1	0	0	0.1	0.1

【0020】

※ ※【表4】

臭気及びPOVの評価結果

		保 存 期 間 (日)						
		0	5	10	15	20	25	30
A-1	臭 気	5.0	3.8	2.1	1.2	1.0	1.0	1.0
	POV	0.4	1.2	5.0	11.6	20.5	35.3	63.3
A-2	臭 気	4.8	2.3	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0
	POV	0.6	1.5	8.2	21.8	46.3	80.2	—
A-3	臭 気	5.0	4.7	4.5	4.3	4.1	4.0	3.8
	POV	0	0	0	0.2	1.0	2.5	5.2
A-4	臭 気	5.0	5.0	4.9	4.9	4.8	4.7	4.6
	POV	0	0	0	0	0.2	0.5	1.0
A-5	臭 気	4.8	4.5	4.3	4.2	4.0	3.7	3.5
	POV	0	0	0	0.4	1.5	3.2	6.3
A-6	臭 気	4.9	4.9	4.8	4.7	4.6	4.6	4.5
	POV	0	0	0	0	0.2	0.5	0.9

【0021】

【実施例2】脱臭後の精製マグロ眼窩油（DHA30%、EPA6%）、月見草油（GLA9%）、エゴマ油（ALA55%）を配合してなる調製油脂（表5）に、AP（日本ロシュ（株）製）、TL（エーザイ（株）製）を表8に示す割合で加え均一に混合し調製油脂を得

た。各調製油脂100gをビーカーにとり60℃のオーブン状態で保存し、10名のパネラーによる臭気の官能検査により評価した。評価は、表1に示すように5段階評価とし、10名の平均値で示した。また、酸化の程度については、POVを測定した。（表7、図2）

APを100ppm以上添加した調製油脂の臭気は良好

であり、500ppm以上の添加で戻り臭（魚臭）の抑制効果が顕著に認められた。 *【0022】

* 【表5】
調製油脂配合割合

油 脂	配合割合 (%)
マグロ眼窩油	4.0
月見草油	1.0
エゴマ油	10.0
トウモロコシ油	85.0

【0023】

※ ※【表6】
AP、TLの添加割合

		調 製 油 脂					
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
AP	ppm	50	100	200	500	1000	2000
TL	ppm	300	300	300	300	300	300

【0024】

★ ★【表7】
臭気及びPOVの評価結果

		保 存 期 間 (日)						
		0	5	10	15	20	25	30
B-1	臭 気	4.8	4.2	4.1	3.9	3.5	3.2	2.9
	POV	0.1	0.3	1.1	4.0	11.2	22.5	35.6
B-2	臭 気	4.9	4.8	4.6	4.5	4.0	3.9	3.5
	POV	0	0	0.2	0.6	2.1	4.7	9.8
B-3	臭 気	5.0	4.8	4.6	4.6	4.3	4.0	3.8
	POV	0	0	0.1	0.3	0.7	1.8	3.7
B-4	臭 気	5.0	4.9	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5
	POV	0	0	0	0	0.2	0.5	1.2
B-5	臭 気	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	4.8	4.8
	POV	0	0	0	0	0	0.1	0.3
B-6	臭 気	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	4.9
	POV	0	0	0	0	0	0	0.1

【0025】

【実施例3】脱臭後の精製イワシ油（DHA12%，EPA9%）、月見草油（GLA9%）、菜種油（ALA9%）を配合してなる調製油脂（表8）に、AP（日本ロシュ（株）製）、TL（エーザイ（株）製）、LC

（ツルレーシチン（株）製）を表9に示す割合で加え均一に混合し調製油脂を得た。各調製油脂100gをビーカーにとり60℃のオープン状態で保存し、10名のパネラーによる臭気の官能検査により評価した。評価は、表1に示すように5段階評価とし、10名の平均値で示

した。また、酸化の程度についてはPOVを測定した。 *に改善された。

(表10、図3)

【0026】

TL、LCを添加した調製油脂の臭気は良好であり、特にTLの添加量により戻り臭(魚臭)の抑制効果が顕著*

【表8】

調製油脂配合割合

油 脂	配合割合 (%)
精製イワシ油	8.0
月見草油	2.0
菜種油	25.0
ヤシ油	65.0

【0027】

※ ※【表9】

AP、TL、LCの添加割合

		調 製 油 脂					
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
AP	ppm	250	250	250	250	250	250
TL	ppm	50	100	500	100	100	100
LC	%	0.02	0.02	0.02	0.01	0.1	1.0

【0028】

★ ★【表10】

臭気及びPOVの評価結果

		保 存 期 間 (日)						
		0	5	10	15	20	25	30
C-1	臭 気	4.9	4.8	4.7	4.3	4.0	3.8	3.5
	POV	0	0	0.3	1.5	3.1	6.7	11.4
C-2	臭 気	4.9	4.8	4.7	4.5	4.3	4.1	3.9
	POV	0	0	0.2	1.1	2.7	4.6	7.9
C-3	臭 気	4.9	4.9	4.8	4.7	4.5	4.4	4.2
	POV	0	0	0	0.1	0.8	1.9	4.0
C-4	臭 気	5.0	4.9	4.6	4.3	4.1	3.9	3.6
	POV	0	0	0.2	1.0	2.7	4.5	7.8
C-5	臭 気	4.9	4.8	4.6	4.3	4.0	3.8	3.6
	POV	0	0	0.1	0.8	2.2	4.0	6.8
C-6	臭 気	4.8	4.8	4.6	4.3	4.0	3.8	3.5
	POV	0	0	0.1	0.4	1.8	3.0	5.2

【0029】

0%)、大豆油(ALA9%)を配合してなる調製油脂

【実施例4】脱臭後の精製藻油(DHA33%, EPA 50 (表11))に、AP、AS(日本ロシュ(株)製)、T

Ｌ（エーザイ（株）製）を表１２に示す割合で加え均一に混合し調製油脂を得た。各調製油脂１００ｇをビーカーにとり６０℃のオープン状態で保存し、１０名のパネラーによる臭気の官能検査により評価した。評価は、表１に示すように５段階評価とし、１０名の平均値で示した。また、酸化の程度については、ＰＯＶを測定した。＊

＊（表１３、図４）

ＡＰ及びＡＳを添加した調製油脂の臭気は良好であり、特にＡＳに比べＡＰに戻り臭（魚臭）の抑制効果が認められた。

【００３０】

【表１１】

調製油脂配合割合

油 脂	配合割合（％）
精製藻油	7.0
豚 脂	13.0
大豆油	30.0
ヤシ油	50.0

【００３１】

※ ※【表１２】

ＡＰ、ＡＳ、ＴＬの添加割合

		調 製 油 脂					
		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
ＡＰ	ppm	100	500	1000	0	0	0
ＡＳ	ppm	0	0	0	100	500	1000
ＴＬ	ppm	500	500	500	500	500	500

【００３２】

★ ★【表１３】

臭気及びＰＯＶの評価結果

		保 存 期 間（日）						
		0	5	10	15	20	25	30
D-1	臭 気	5.0	4.9	4.8	4.7	4.5	4.3	4.0
	POV	0	0	0.1	0.5	1.4	3.2	6.1
D-2	臭 気	5.0	5.0	4.9	4.9	4.8	4.7	4.6
	POV	0	0	0	0	0.2	0.5	1.0
D-3	臭 気	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9
	POV	0	0	0	0	0	0.1	0.2
D-4	臭 気	4.9	4.8	4.6	4.4	4.2	3.9	3.7
	POV	0	0	0.2	0.7	1.7	3.6	7.0
D-5	臭 気	4.9	4.9	4.8	4.6	4.5	4.3	4.1
	POV	0	0	0	0.1	0.4	0.9	1.8
D-6	臭 気	5.0	4.9	4.9	4.8	4.7	4.5	4.5
	POV	0	0	0	0	0	0.2	0.4

【0033】

【実施例5】精製カツオ油5.0%、月見草油1.5%、大豆油33.5%及びバーム油60.0%を混合して調製油とし、これにAP500ppm及びTL500ppmを添加した。この油脂を栄養組成物の原料油として用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の方法による調製油脂の臭気及び過酸*

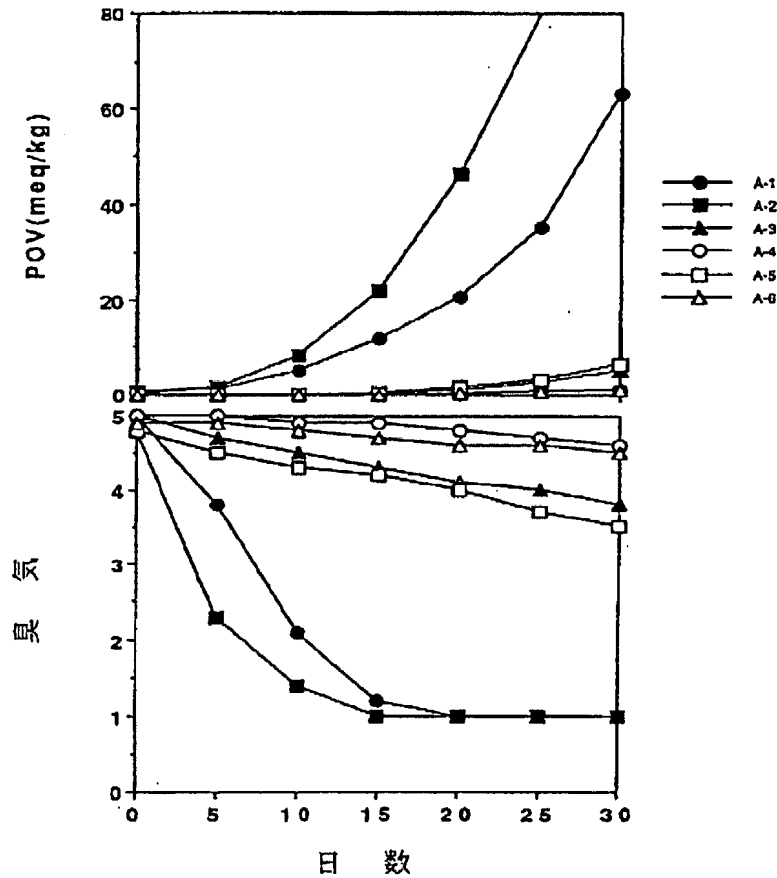
*化物価の経日変化をそれぞれ示す。

【図2】実施例2の方法による調製油脂の臭気及び過酸化物価の経日変化をそれぞれ示す。

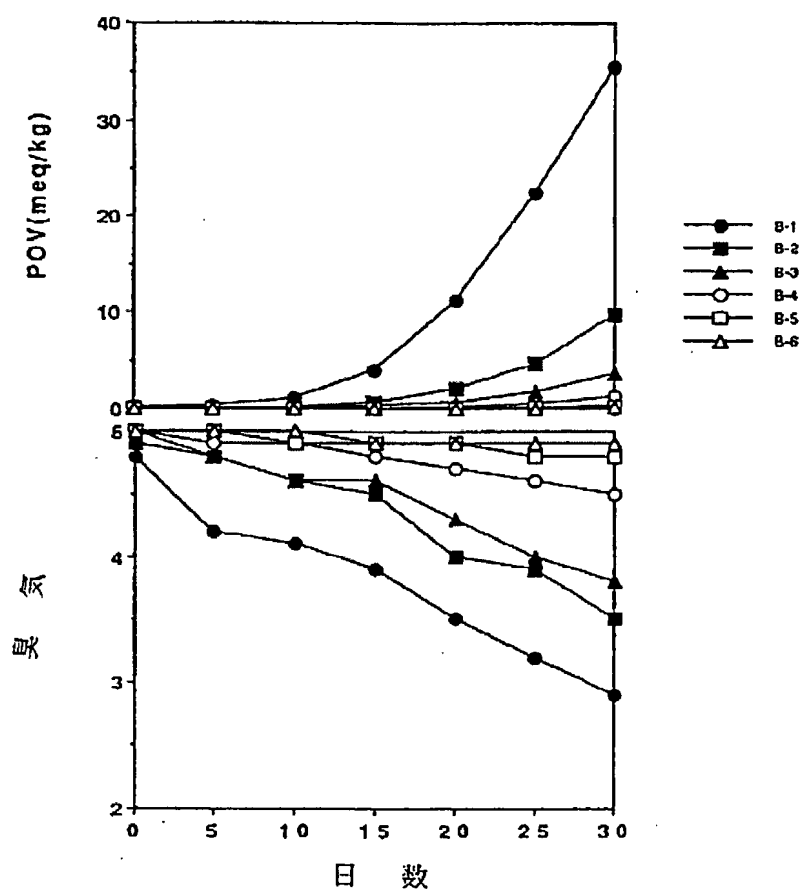
【図3】実施例3の方法による調製油脂の臭気及び過酸化物価の経日変化をそれぞれ示す。

【図4】実施例4の方法による調製油脂の臭気及び過酸化物価の経日変化をそれぞれ示す。

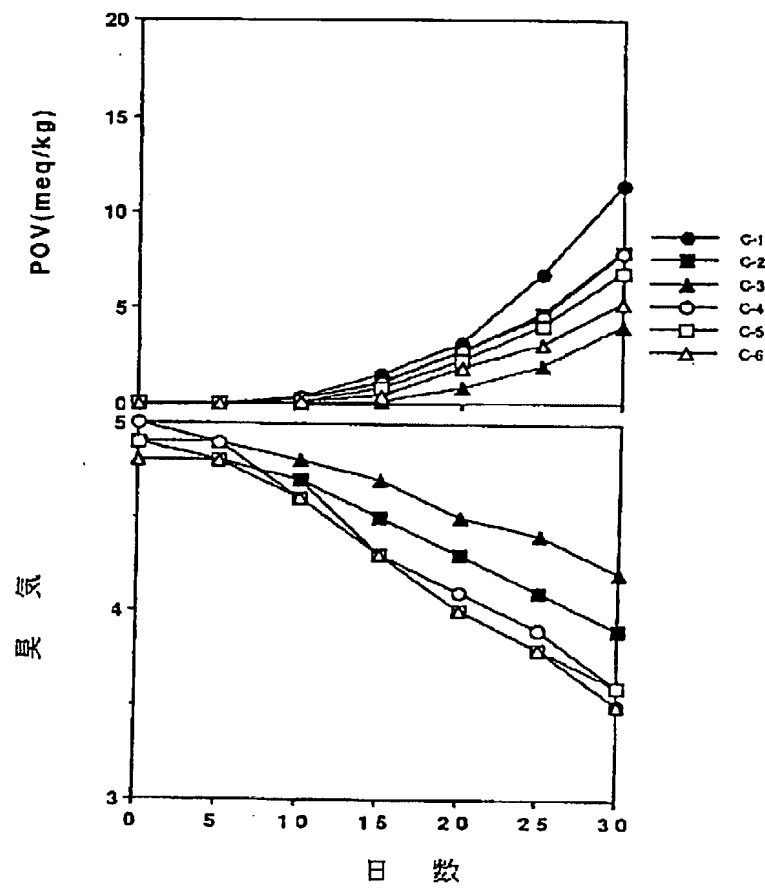
【図1】



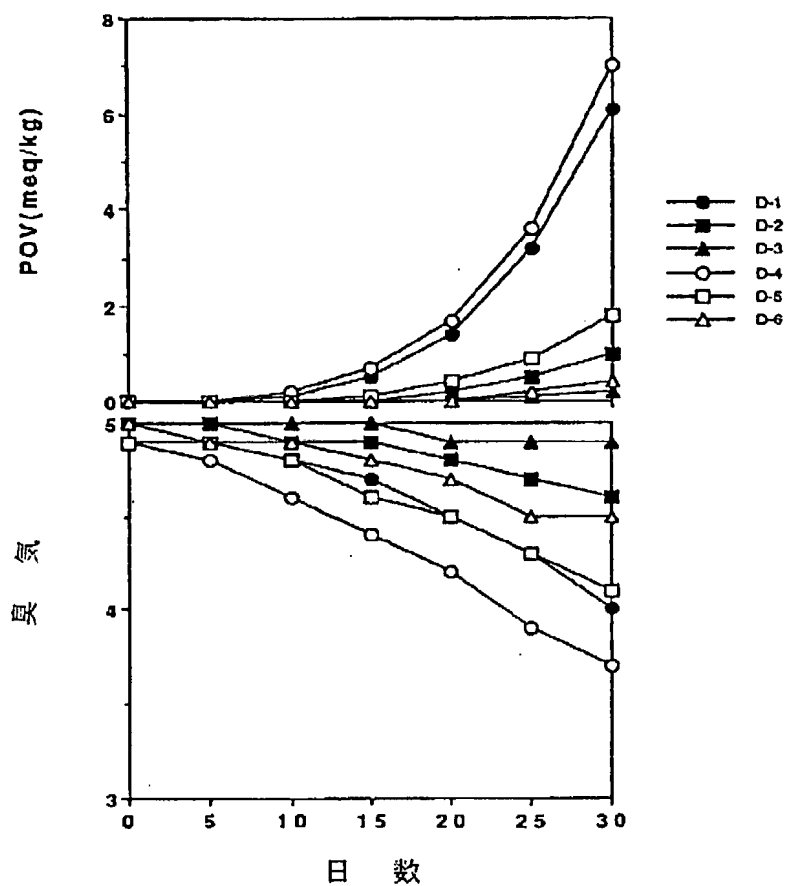
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 雄二

埼玉県所沢市西狭山ヶ丘1丁目3110-28